Ueber das Verhältniss der specifischen Wärmen bei Gasen und Dämpfen.

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung

der

Philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur Erlangung der Doctorwürde

Montag den 7. August 1882 Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich vertheidigen wird

der Verfasser

Paul Müller

gegen die Herren Opponenten

O. Beling, Dr. phil. — **C. Gudenatz,** Cand. phil.

Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, E. G.

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Seinen theuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0062

§ 1.

Das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volumen, welches schon früher beobachtet ist, hat in der neueren Zeit durch die Aufstellung der mechanischen Wärmetheorie eine besondere Wichtigkeit erlangt. Denn Clausius[1]) hat aus diesen Verhältnisse, welches Robert Mayer zur Berechnung des mechanischen Aequivalents der Wärme angewendet hat, das Verhältniss der molecularen zur gesammten Energie eines Gases abgeleitet und auch für eine Anzahl von Gasen und Dämpfen den Factor c, die specifische Wärme bei constantem Volumen berechnet, nachdem Regnault den anderen Factor C die speciffsche Wärme bei constantem Druck beobachtet hatte.

Die Grösse $\varkappa$, womit wir das Verhältniss $\frac{C}{c}$ der specifischen Wärmen bezeichnen wollen, ist ferner von O. E. Meyer[2]) dazu benutzt, verschiedene innere Vorgänge bei Gasen und Dämpfen festzusellen, wie z. B. die Verhältnisse der mittleren Energie aller Atome einer Molekel und des Mittelwerths eines einzigen Atoms zu der Energie der Schwerpunkts-Bewegung einer Molekel.

Ausserdem erscheint $\varkappa$ auch in der Formel für die Schallgeschwindigkeit, aus welcher es sehr genau ebenfalls hergeleitet ist.

Die Werthe von $\varkappa$, welche nur für wenige Stoffe nach verschiedenen Methoden hergeleitet sind, zeigen bedeutende

[1]) Clausius, mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. I. pag. 52.
[2]) O. E. Meyer, Theorie der Gase. pag. 90.

Abweichungen, und es erscheint deshalb wohl wünschenswerth, diese Grösse durch eine andere Versuchsanordnung nochmals zu erforschen, und für eine Anzahl von Gasen und Dämpfen festzustellen.

Hierzu will ich einen Apparat verwenden, welchen Assmann[1]) angegeben hat. Seit jener Abhandlung ist diese Methode unberücksichtigt geblieben und auch nach meiner Kenntniss in den Lehrbüchern der Physik nirgend erwähnt, was wohl daran liegen mag, dass A. sagt, er hätte nur schlechte Resultate erzielt, aber sein Werth des Verhältnisses der specifischen Wärme für Luft stimmt mit dem jetzt als richtig angenommenen $\varkappa = 1{,}41$ innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler überein, und beruht seine Ansicht auf dem Vergleich seines Resultats mit den früheren Angaben anderer Beobachter.

Als Vortheile der Methode möchte ich anführen, dass nur die Schwingungszeit einer Flüssigkeitssäule zu beobachten ist, ferner dass der Apparat die Abhängigkeit des Werthes $\varkappa$ vom Druck und der Temperatur zu berechnen gestattet, und nur eine Gasmenge von 2—3 Liter erforderlich ist, während doch Clément und Desormes 20 Liter und Röntgen sogar 70 Liter gebrauchten.

Als Nachtheil der Versuchsanordnung ist zu bezeichnen, dass sich nur solche Gase untersuchen lassen, welche die schwingende Flüssigkeitssäule, in meinem Falle Quecksilber, nicht angreifen, aber durch Anwendung verschiedener Flüssigkeiten wäre vielleicht auch dieser Uebelstand zu beseitigen.

Gehen wir nun zur Besprechung unserer Bestimmungsmethode von $\varkappa$ selbst über, so beruht sie auf folgendem Verfahren:

§ 2.

Denken wir uns eine υ-förmig gebogene Glasröhre theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so wird diese Flüssigkeit oscilliren müssen, wenn wir die Röhre durch einen Stoss

[1]) Assmann, Pgg. Ann. 1851 Bd. I.

aus ihrer Ruhelage entfernen, und wir können die Schwingungsdauer der Flüssigkeit bestimmen, falls die Glasröhre sogleich nach dem Stosse in ihre frühere Ruhelage zurückgeführt ist und selbst nicht mitschwingen kann.

Wenn wir nun die offenen Enden der Röhre durch Kugeln absperren und den ganzen Apparat auf dieselbe Art wie vorher bewegen, so wird sich die Schwingungsdauer der Flüssigkeitssäule ändern, weil das in den Kugeln enthaltene Gas durch die Schwingungen der Säule comprimirt und dilatirt wird und folglich durch die Compressionen und Dilatationen seinerseits den Bewegungen der Säule entgegen wirkt.

Betrachten wir diese Vorgänge im Apparat näher, so ergiebt sich Folgendes:

Sei A B C die Glasröhre und in diese die betreffende Flüssigkeit bis A und B gefüllt, so wird nach der mitgetheilten Bewegung dieselbe sich bis a in dem einen Schenkel heben, und im andern um ein gleiches Stück bis a^1 senken, wenn wir annehmen, dass der Querschnitt überall derselbe, gleich q sei. Nennen wir nun die Entfernung A bis $a^1 = x$ und l die Länge der ganzen Flüssigkeitssäule, D die Dichtigkeit der Flüssigkeit, ferner g die Beschleunigung der Schwere, so ist $Aa^1 + Ba = ba = 2x$ und die bewegende Kraft wird $= -2gqxD$, und wir erhalten die Gleichung

I.
$$lqD\frac{d^2x}{dt^2} = -2gqxD \quad \text{oder}$$
$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l}.$$

Dieses ist aber die Pendelgleichung, deren Schwingungsdauer sich

II.
$$T = \pi\sqrt{\frac{l}{2g}} \text{ oder } \frac{\pi^2}{T^2} = \frac{l}{2g}$$

ergiebt.

Denken wir uns nun die beiden Kugeln aufgesetzt, welche das Volumen V_1 und V_2 haben mögen, und sei in beiden der Anfangsdruck derselbe, so erscheint nach ertheiltem Impulse auch die Differenz der beiden Drucke p_1 und p_2 in

Folge der Compression und Dilatation als bewegende Kraft, und zwar weil sie auf den Querschnitt q wirkt, als

$$-(p_1 - p_2)\, q,$$

folglich wird die Differentialgleichung

$$l\, q\, D\, \frac{d^2x}{dt_2} = -2\, g\, q\, x\, D - (p_1 - p_2)\, q$$

III.

oder

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l} - \frac{(p_1 - p_2)}{lD},$$

worin sich die Differenz $p_1 - p_2$ auf folgende Art bilden lässt:

Wenn wir annehmen, dass während der Compression oder Dilatation keine Wärme nach Aussen übergeht, so gilt die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie [1]):

$$p = P\left(\frac{V}{v}\right)^{\varkappa}$$

Wird keine Wärme von Aussen bei meinen Ballons zugeführt, so ändert sich also der Druck in jedem einzelnen Ballon im umgekehrten Verhältniss der $\varkappa$ten Potenz des Volumens.

Es sei im ersten Ballon

zur Zeit $t = 0$, der Druck P, das Volumen V_1

$t = t$, p_1 $v_1 = V_1 - qx$,

im zweiten Ballon

für $t = 0$ P V_2,

$t = t$ p_2 $v_2 = V_2 + qx$,

so ist nach jenem Gesetze:

$$p_1 = P\left(\frac{V_1}{v_1}\right)^{\varkappa} = P\left(\frac{V_1}{V_1 - qx}\right)^{\varkappa} \quad \text{und}$$

$$p_2 = P\left(\frac{V_2}{v_2}\right)^{\varkappa} = P\left(\frac{V_2}{V_2 + qx}\right)^{\varkappa}$$

Bisher galt p_1 und p_2 nur für einen Ballon bei den zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten der Compression und Dilatation, da aber diese Compression in dem einen Ballon zugleich mit einer Dilatation im andern verbunden ist, so dürfen

[1]) Clausius, mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. Bd. 1, pag. 66.

mit p_1 und p_2 auch die zu derselben Zeit herrschenden Drucke für beide Ballons bezeichnet werden und III gilt nun für beide Kugeln.

Folglich wird die in Formel III

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l} - \frac{p_1 - p_2}{lD}$$

vorkommende Differenz

$$p_1 - p_2 = P\left\{\left(\frac{V_1}{V_1 - xq}\right)^{\varkappa} - \left(\frac{V_2}{V_2 + xq}\right)^{\varkappa}\right\}$$

oder die rechte Seite nach Potenzen von x entwickelt

$$p_1 - p_2 = P\left\{\left(1 + \frac{\varkappa q}{V_1}x + \frac{\varkappa(\varkappa-1)}{1.2}\frac{q^2}{V_1^2}x^2 + \ldots\right)\right.$$
$$\left.-\left(1 - \frac{\varkappa q}{V_1}x + \frac{\varkappa(\varkappa-1)}{1.2}\frac{q^2}{V_2^2}x^2 - \ldots.\right)\right\}$$

Vernachlässigen wir hier die Glieder mit den höheren Potenzen, so wird

$$p_1 - p_2 = P\varkappa q\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)x = P\varkappa q\,\frac{V_1 + V_2}{V_1 . V_2}.$$

Führen wir hierin $P = \sigma g h$ ein, wo h die Höhe bezeichnet, welche in Millimetern Quecksilber dem herrschenden Druck entspricht, und σ die Dichtigkeit des Quecksilbers bedeutet, nehmen wir ferner als schwingende Flüssigkeit auch Quecksilber, so wird $D = \sigma$, und wir erhalten die Gleichung

IV. $$\frac{d^2x}{dt_2} = -\frac{gx}{l}\left\{2 + \varkappa hq\left(\frac{V_1 + V_2}{V_1 . V_2}\right)\right\}$$

Bevor ich aus Gleichung I. und IV. den Werth von $\varkappa$ berechne, möge noch die Reibung zwischen der schwingenden Quecksilbersäule und der Glaswand berücksichtigt werden.

§ 3.

Nach der Annahme Newtons haben wir uns die Reibung als eine Kraft vorzustellen, welche der gemeinsamen Berührungsfläche und der relativen Geschwindigkeit der beiden sich reibenden Flächen proportional ist, und diese Ansicht hat

auch für die äussere Reibung zwischen einer Flüssigkeit und einer festen Wand durch spätere Untersuchungen ihre Bestätigung gefunden.

Ich setze demnach diese Kraft, da sie der Schwingung der Säule entgegenwirkt, $- = o\varepsilon\frac{dx}{dt}$, wo o die Oberfläche der Säule und ε der äussere Reibungscoefficient. $\frac{dx}{dt}$ die Geschwindigkeit ist.

Unter diesen Annahmen verwandelt sich unsere Differentialgleichung I für die Schwingungen der Säule allein in

V. $$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2xg}{l} - \frac{o\varepsilon}{lq\sigma}\frac{dx}{dt}$$

und die Gleichung IV für die Wirkung nach dem Aufsetzen der Kugeln wird:

VI. $$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{xg}{l}\left[2+zhq\frac{(V_1+V_2)}{V_1 . V_2}\right] - \frac{o\varepsilon}{lq\sigma}\cdot\frac{dx}{dt}.$$

Schreite ich zur Integration von V und VI, so zeigen beide die allgemeine Gestalt:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -a\frac{dx}{dt} - bx,$$

wo bekanntlich eine Exponentialfunction den Werth von x liefert, also

$$x = e^{-\frac{at}{2}}\left(A.\cos\frac{t}{T}\sqrt{b-\frac{a^2}{4}} + B.\sin\frac{t}{T}\sqrt{b-\frac{a^2}{4}}\right)$$

Da es sich bei unserem Problem nur um die Schwingungsdauer handelt, übergehe ich die andern Grössen und behalte als Resultat nur die Gleichung $\frac{\pi^2}{T^2} = b - \frac{a^2}{4}$, wo also T die Schwingungsdauer der Säule, a und b die resp. Factoren der Gleichungen V und VI sind. Aus V folgt:

VII. $$a = \frac{o\varepsilon}{lq\sigma}\quad b = \frac{2g}{l}\quad \text{also:}\quad \frac{\pi^2}{T^2} = \frac{2g}{l} - \frac{o^2\varepsilon^2}{l^2q^2\sigma^2}.$$

---

[1]) Stefan, Wien. Ber. XLVI. Helmholtz, eod. loco.

Aus VI ergiebt sich:

$$a = \frac{o\varepsilon}{lq\sigma}$$

$$b = \frac{g}{l}\left[2 + \varkappa h q \frac{(V_1 + V_2)}{V_1 \cdot V_2}\right],$$ also wenn wir die Schwingungsdauer bei aufgesetzten beiden Kugeln T_2 nennen.

VIII. $$\frac{\pi^2}{T_2{}^2} = \frac{g}{l}\left[2 + \varkappa h g \frac{(V_1 + V_2)}{V_1 \cdot V_2}\right] - \frac{o^2\varepsilon^2}{l^2 q^2 B^2}.$$

Durch Divisionen von VII und VIII und nach einiger Umformung ergiebt sich:

IX.
$$\left[\left(\frac{T}{T_2}\right)^2 - 1\right]\left[2 - \frac{o^2\varepsilon^2}{l g l q^2 \sigma^2}\right] = \varkappa h q \frac{(V_1 + V_2)}{V_1 \cdot V_2}$$

und

$$\varkappa = \left[\left(\frac{T}{T_2}\right)^2 - 1\right]\left[2 - \frac{o^2\varepsilon^2}{l g l q^2 \sigma^2}\right]\frac{V_1 V_2}{h q (V_1 + V_2)}.$$

Diese Gleichung ist für die Versuchsanordnung gültig, dass auf jeden Schenkel der Röhre eine Kugel aufgesetzt ist; lasse ich jedoch den einen Schenkel offen, so wird z. B. $V_2 = \infty$, und dann verwandelt sich Gleichung IX in

X. $$\varkappa = \left[\frac{T^2}{T_1{}^2} - 1\right]\left[2 - \frac{o^2\varepsilon^2}{l g q^2 \sigma^2}\right]\frac{V_1}{hg},$$

wo also T die Schwingungsdauer ohne Kugeln und T_1 mit einer Kugel bezeichnet.

In dieser Form hat Assmann die Gleichung benutzt, nur dass er das Correctionsglied $\frac{o^2\varepsilon^2}{l g q^2 \sigma^2}$ fortgelassen hat.

Als Constanten treten in Gleichung IX und X auf o l q g σ V_1 V_2, welche ich direct messen konnte, während ich den Werth von ε aus frühern Untersuchungen als bekannt ansehen musste; in welcher Weise ich diese Werthe von ε verwendete, möge nun folgen.

§ 4.

Obgleich die Theorien der innern und äussern Reibung in Flüssigkeiten schon in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts von Poisson, Navier, Stokes, später von Neumann und Helmholtz behandelt sind, haben sich dieselben nur für wenige Probleme bisher praktisch durchführen lassen.

Die äussere Reibungsconstante für Glas und Quecksilber, die ich anzuwenden hatte, ist von Stefan[1]) als endliche Grösse ermittelt, während Warburg sie für Capillaren $= \infty$ fand.

Ich entschloss mich daher, selbst Beobachtungen anzustellen und wählte für die Reibungsconstante ε die jetzt gebräuchlichen Einheiten:

mm. mgr. sec.

und zwar in absolutem Maasse.

Wenn ich unter den obigen Annahmen die Gleichungen von Stefan umforme, so ergiebt sich

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2r^2\pi s g x}{r^2\pi s l} - \frac{2r\pi l\varepsilon}{r^2\pi s l}\frac{dx}{dt}$$

oder

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2gx}{l} - \frac{2\varepsilon}{rs}\frac{dx}{dt},$$

wo r der Radius der U-förmigen Glasröhre, s das specifische Gewicht des Quecksilbers, l die Länge der schwingenden Säule, 2x die Niveaudifferenz der Kuppen des Quecksilbers nach dem Impulse ist. Die Lösung der Gleichung giebt

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{2g}{l} - \frac{\varepsilon^2}{r^2s^2}}},$$ wo T die einfache Schwingungsdauer nicht wie bei Stefan die Zeit einer Doppelschwingung ist. Es folgt:

$$\varepsilon = \sqrt{r^2s^2\left(\frac{2g}{l} - \frac{\pi^2}{T^2}\right)}.$$

[1]) Stefan, Wien. Ber. XLVI.

[2]) Warburg. Wied. Ann. 1877 Bd. pag. 389.

Führe ich das Decrement λ ein, so ergiebt sich:

$$\varepsilon = \frac{r\,s\,\lg.\,\mathrm{nat.}\,\lambda}{T\,\lg.\,\mathrm{nat.}\,e}.$$

Ich habe also 2 Formeln zur Bestimmung von ε

1) $\varepsilon = \sqrt{r^2 s^2 \left(\frac{2g}{l} - \frac{\pi^2}{T^2}\right)}$, wenn T beobachtet ist,

2) $\varepsilon = \frac{rs\,\lg.\,\lambda}{T\,\lg\,e}$, wenn ausserdem das Decrement λ bekannt ist.

Meine Beobachtungen sind folgende:

Ebenso wie später bei meiner Hauptaufgabe wendete ich hier zur Bestimmung der Schwingungsdauer einen electrischen Registrir-Apparat an, dessen 2 Schreibstifte nahe bei einander stehen und auf demselben Papierstreifen ihre Zeichen machen. Der eine Stift giebt durch seine Punkte die einzelnen Secunden einer Uhr an, der andere die Schwingungszeit T der Quecksilbersäule. Das Schliessen der Kette im letzteren Falle geschah durch 2 Platindrähte, welche in der Ruhelage des Apparats die Kuppen der Säule berührten, und nach dem Impulse also den jedesmaligen Durchgang durch die Ruhelage bezeichneten. Zur Berechnung von T mass ich die betreffenden Entfernungen der Punkte auf dem Papierstreifen mit einer Glasscala, und erhielt dann durch Division der Entfernung der Secundenpunkte in diejenige der Punkte der Schwingungsdauer den Werth von T in Secunden ausgedrückt.

Die Beobachtung von λ geschah dadurch, dass ich eine Glasscala an der Röhre befestigte und die Amplituden der Säule durch ein Fernrohr ablas.

Auf diese Art habe ich Glasröhren von verschiedenem Radius und Quecksilbersäulen von verschiedener Länge untersucht.

Ich erhielt als Mittelwerthe vielfacher Beobachtungen:

r Radius der Glasröhre in mm	l Länge der Säule in mm	t Schwingungsdauer in Sec.	log. λ	ε	Bemerkungen
4,35	659,3	0,5284	0,13050	33,527	
4,35	322,7	0,4040	0,09953	33,444	Die Temperatur war $17{,}3^0$C. $= \vartheta$
4,35	229,4	0,3404	0,08919	35,570	
4,10	200,1	0,3178	0,00324*	32,400	
4,10	126,3	0,2523	0,06530*	31,482	
6,70	765,7	0,6221	0,09539	32,065	s = spec. Gew. d. Hg = 13,553
7,90	284,9	0,3788	0,05026	32,711	
7,90	200,9	0,3181	0,04506*	34,931	
4,35	440,7	0,4726	0,11966	34,355	
7,90	310,4	0,4140	0,05384	32,045	$\vartheta = 20{,}5^0$ C.
6,70	897,2	0,6737	0,10385	32,213	
6,70	1076,0	0,7386	0,11641	33,935	s = 13,546
7,90	250,5	0,3558	0,04800*	33,240	
6,70	1210,0	0,7834	0,13425	33,496	

Mittelwerth 33,244

Aus dieser Tabelle vermag ich keine Variabilität der Constante ε mit der Länge l oder dem Radius r zu constatiren. Die Werthe von ε sind nach den Formeln 1 und 2 pag. 9 abwechselnd berechnet, und zwar, wenn ich das Decrement beobachten konnte, nach 2; war mir dieses wegen der kurzen Schwingungsdauer unmöglich, so wendete ich 1 an und berechnete das Decrement aus der Gleichung $\lg \lambda = \frac{\varepsilon \lg . e\, t}{r \,.\, s}$.

Letzteres geschah bei den mit einem Stern bezeichneten Zahlenwerthen.

Als Mittelwerth aller meiner Beobachtungen zusammen, folgt

$$\varepsilon = 33{,}244 \text{ bei } 18{,}5^0 \text{ C.},$$

wobei sich als wahrscheinlicher Fehler des Resultats

$$\pm\ 0{,}6745\ \sqrt{\frac{19{,}68896}{14\,.\,13}} = \pm\ 0{,}2218.$$

ergiebt.

Der Vergleich meines Werthes mit den von Stefan angegebenen ergiebt eine Abweichung von einiger Grösse, denn nach Umformung jener Angaben erhalte ich in den von mir gewählten Einheiten

r	l	t	ε
4,82	176,6	0,63	32,86
		0,62	35,01
		0,60	33,25
		0,60	36,97
		0,61	35,60

Mittelwerth = 34,74

für 18° C., wobei ich für Wien g = 9,80832 m setzte.

Ich halte meinen Werth deshalb für wahrscheinlicher, weil er aus einer bedeutenderen Anzahl von Versuchen bei verschiedenen Längen der Säulen und Radien resultirt. Neuerdings hat Th. Schmidt aus Schwingungsbeobachtungen von Scheiben diese Constante ε = 33,092 gefunden, welcher Werth von meinem nur um 0,5 % abweicht.

Hiernach glaubte ich ε = 33,244 für meine andere Aufgabe benutzen zu können.

§ 5.

Die Construction meines Apparates stimmt im Wesentlichen mit der von Assmann*) angegebenen überein, jedoch wendete ich nicht Eisen, sondern Glas zur Herstellung an.

Die U-förmige Glasröhre AB ist an ihren beiden Schenkeln mit Schliffen versehen, so dass die beiden Kugeln V_1 und V_2 sich leicht aufsetzen und entfernen lassen. An die beiden Schenkel sind die Hähne d und e angeschmolzen, während auf dem entgegengesetzten Punkte der Peripherie die Platindrähte i und i^1 durch Siegellack eingekittet wurden. Zwischen die Hähne d und e wurde durch Gummischläuche die Röhre c gefügt, an welche die Röhren a, b und das Manometer f

*) Pgg. Ann. 1852, 1.

angeschmolzen waren. Um den Apparat evacuiren zu können, wurde a mit einer Wasserluftpumpe verbunden, b diente zur Einleitung der zu untersuchenden Gase und Dämpfe. Jene wurden durch Kautschuckschläuche direct aus dem Entwicklungs-Apparat nach b geführt, diese entwickelten sich in einem kleinen Fläschchen, welches angefüllt mit der betreffenden Flüssigkeit luftdicht an b gefügt war. In die Röhre AB wurde reines Quecksilber gegossen, dessen Kuppen die Enden der Platindrähte i und i^1 berührten, welche mit dem electrischen Registrir-Apparat in Verbindung gebracht waren.

Der ganze beschriebene Apparat war auf einem Brett befestigt, welches um eine horizontale eiserne Axe in Schwingungen versetzt werden konnte. (Cfr. die Tafel.)

Um stets dieselbe Ruhelage zu erhalten und zugleich nur das Quecksilber in der U-förmigen Röhre schwingen zu lassen, hatte ich am Fussboden eine Schraube befestigt, gegen die der Apparat durch ein seitlich angebrachtes Gewicht gedrückt wurde. Auf der andern Seite war eine Schnur angebunden, welche ich über mehrere Rollen bis zu meinem Beobachtungsplatze leitete, so dass ich durch einen Zug an dieser dem Brett eine seitliche Bewegung ertheilen konnte, die durch das Gewicht an der anderen Seite sogleich wieder vernichtet wurde, während das Quecksilber in der Röhre dem Impulse folgend in seiner Bewegung verharrte, bis es durch die entgegengesetzt wirkenden Kräfte nach etwa 50 Schwingungen in seine Ruhelage zurückgeführt war.

Die Berechnung der in meiner Gleichung IX oder X vorkommenden Grössen geschah folgendermassen:

Als Constanten erscheinen ε o g l q σ V_1 V_2 als Variable T T_2 T_1 h.

Da während meiner Beobachtungen die Röhre AB leider einige Mal gesprungen ist, will ich hier nur die Werthe für den Apparat angeben, mit dem ich zuletzt beobachtet habe, und werde ich die anderen Angaben bei der Besprechung der betreffenden Gase mittheilen.

Ich nahm

ε die Constante der Reibung zwischen Glas und Quecksilber = 33,244,

g die Beschleunigung der Schwerkraft nach den gleichzeitigen Beobachtungen von O. Beling*) = 9,8114 m,

σ die Dichte des Hg. = 13,553 bei 17^0 C. für H_2O bei $4^0 = 1$.

q der Querschnitt der Röhre AB an den Niveaustellen der Hgsäule und innerhalb des Schwingungsgebietes, wurde an 2 kleinen Theilen der Röhre bestimmt, die ich mir vor dem Anschmelzen der Schliffe hatte abschneiden lassen. Ich fand auf der einen Seite

$q = 4{,}0471$ □cm, auf der anderen

$q = 3{,}9056$ □cm, als das Mittel

$q = 3{,}9763$ □cm.

Die Radien betrugen

$r = 11{,}35$ mm

$r = 11{,}15$ mm im Mittel

$r = 11{,}25$ mm.

Um l die Länge der Quecksilbersäule zu finden, mass ich nach dem Einkitten der Platindrähte das Volumen der Röhre bis zu den Spitzen der Drähte durch Wasser vermittelst einer Pipette aus und dividirte die Zahl durch den Wert von q, es war dann

$$l = 101{,}5 \text{ cm}$$

o die Oberfläche der Quecksilbersäule berechnete ich nach der Formel

$$o = 2r\pi l = 714{,}56 \text{ □cm}.$$

V_1 und V_2 sind Volumina der beiden Kugeln nebst den betreffenden Stücken der Röhre AB,*) welche von den Enden der Röhre bis zu den Kuppen der Quecksilbersäule reichen. V_1 und V_2 bestimmte ich durch Wägung mit H_2O uud ausserdem durch Ausmessen vermittelst der Pipette, ich erhielt:

*) Inaugural-Dissertation. Breslau 1881.

*) Die Volumina der kleinen seitlichen Röhren bis zu den Hähnen d und e sind hierin schon mitenthalten.

$$V_1 = 1180{,}95 \text{ ccm}$$
$$V_2 = 1162{,}80 \text{ ccm}.$$

In meinen Formeln IX und X tritt das Verhältniss von 2 Schwingungsdauern $\frac{T}{T_2}$ und $\frac{T}{T_1}$ auf.

Die Bestimmung von T der Schwingungsdauer der Quecksilbersäule bei offenen Schenkeln, T_1 derjenigen, wenn ein Schenkel durch die Kugel geschlossen war, T_2 der, falls beide Kugeln aufgesetzt waren, geschah ebenso wie bei meinen Reibungsbeobachtungen und ist dort schon angegeben pag. 9. Hier will ich noch erwähnen, dass ich diese Grössen T T_1 T_2 bis auf die Tausendstel einer Secunde genau erhalten habe, wie die als Beispiel pag. 19 angeführte Rechnung beweist.

Da ich die Abhängigkeit von der Temperatur für $\varkappa$ beobachten wollte, die Grösse meines Apparats aber nicht gestattete, ihn allein in einem abgesonderten Raume zu erwärmen, so variirte ich die Temperatur des Zimmers; und zwar bewirkte ich Abkühlung dadurch, dass ich im Winter die Fenster während der Nacht geöffnet liess und dann am folgenden Tage Versuche anstellte, oder dass ich im Frühling bei geöffnetem Fenster vor Sonnenaufgang beobachtete. Die Erwärmung des Zimmers geschah durch Luftheizung und einen Hofmann'schen Gasofen, wodurch ich im Maximum 50° C. erhielt.

Zum Messen der Temperatur ϑ verwandte ich ein zwischen die Kugeln V_1 und V_2 gesetztes Thermometer, später jedoch führte ich in jede Kugel ein kleines Thermometer auf einem Glasstative ein. (Cfr. Figur.)

Zur Variation des Druckes diente eine Wasserluftpumpe, welche mit der Röhre a in Verbindung stand. Da die Construction des Apparats die Anwendung von mehr als einer Atmosphäre ausschloss, so konnte ich nur kleinere Drucke benutzen. Die Ablesung geschah an dem Manometer f, für dessen Skala ich mir eine Correctionstabelle hergestellt hatte, und ich fand die Grösse h in meiner Formel aus dem abgelesenen Barometerstande H und der Angabe des Mano-

meters h_1 gleich: $h = H \pm h_1$. Hierbei wurde natürlich H auf die Temperatur ϑ reducirt, welche bei dem betreffenden Versuche in den Kugeln herrschte.

§ 6.

Um nun die Wirksamkeit dieses Apparates zu prüfen, stellte ich zunächst Beobachtungen mit Luft an, für welche ich $\varkappa = 1{,}410$ finden zu müssen glaubte. Da ich aber abweichende Zahlen erhielt, vermuthete ich einen Fehler in dem Correctionsgliede $\frac{\lg q^2 \sigma^2}{o^2 \varepsilon^2}$, wo trotz aller Vorsicht doch wohl bei der numerischen Bestimmung dieser Grössen geringe Fehler nicht zu vermeiden sind, die sich aber durch die Multiplication zu einem bedeutenden Einfluss vereinigen können.

Deshalb führte ich statt jenes Gliedes nun das logarithmische Decrement (λ) ein, aus welchem in § 4 die Grösse ε berechnet wurde.

Die Berechnung von λ geschah wie früher aus den Amplituden, die ich mit Hilfe des Fernrohres und der Glasscala w beobachtete.

Bezeichne ich mit T die berechnete Schwingungsdauer, mit t die reducirte und mit λ das Decrement, so wird:

$$\frac{\pi^2}{T^2} = \frac{\pi^2}{t^2} - \left(\frac{\lambda}{T}\,\text{Modul}\right)^2 \text{ oder}$$

$$t^2 = T^2 \left(\frac{\pi^2 + \lambda^2\,\text{Mod.}^2}{\pi^2}\right),$$

wo der Modul $= 2{,}30258$ zu setzen ist.

Die Werthe für T und λ liessen sich ziemlich sicher bestimmen, da die Hgsäule ca. 50 Einzelschwingungen ausführte, aus welchen die Mittelwerthe für T und λ berechnet wurden.

Führe ich nun t in meine Formeln IX und X ein, so wird

$$\textbf{XI.}\quad \varkappa = \left[\frac{T^2}{T_2^{\,2}} \cdot \frac{\pi^2 + \text{Mod.}^2\,\lambda_2^{\,2}}{\pi^2 + \text{Mod.}^2\,\lambda^2} - 1\right] \frac{2\,V_1 \cdot V_2}{q\,h\,(V_1 + V_2)}$$

und

$$\textbf{XII.}\quad \varkappa = \left[\frac{T^2}{T_1^{\,2}} \cdot \frac{\pi^2 + \text{Mod.}^2\,\lambda_1^{\,2}}{\pi^2 + \text{Mod.}^2\,\lambda^2} - 1\right] \frac{2\,V}{q\,h}$$

Im Verlauf der Beobachtungen zeigte sich bald, dass das Correctionsglied $\frac{\pi^2 + \text{Mod.}^2 \lambda_1^2}{\pi^2 + \text{Mod.}^2 \lambda^2}$ den Werth des Verhältnisses $\frac{T^2}{T_2^2}$ und $\frac{T^2}{T_1^2}$ so wenig änderte, dass es völlig unberücksichtigt bleiben konnte. Den besten Beweis liefern die Resultate der einzelnen Zahlen für $\varkappa$ bei den betreffenden Gasen, welche stets ohne λ berechnet sind und meistens nicht um 1 % abweichen.

Um aber direct zu zeigen, dass dieses Glied innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt, will ich folgende Ziffern anführen:

Es war: $T = 0{,}74913$, $\lambda = 0{,}0322$
$T_2 = 0{,}64877$, $\lambda_2 = 0{,}0275$,
dann ergiebt sich
$$\varkappa = 1{,}4084,$$
und ohne Berücksichtigung von λ und λ_2:
$$\varkappa = 1{,}4091.$$
Ferner wird:
$$t = 0{,}74890$$
$$t_2 = 0{,}64871.$$
Hiernach differiren die Werthe von $\varkappa$ um 0,0007, und diejenigen von T mit t um 0,00023 sec.
T_2 mit t_2 um 0,00006 sec.

Da ich aber T und T_2 nur bis auf Tausendstel genau finden konnte, so liegen diese Abweichungen völlig in den Grenzen der Beobachtungsfehler, und das Fortlassen von λ ist gestattet.

Für die Bestimmung der Schwingungsdauern T T_2 T_1 wendete ich, wie schon angeführt ist, den Registrir-Apparat an, hierbei zeigten sich Funken an den Enden der beiden Platindrähte i und i^1 bei der jedesmaligen Unterbrechung des Stromes durch die schwingende Hgsäule, deshalb musste ich prüfen, ob jene Funken nicht eine merkbare Wärmemenge erzeugten und dadurch meine Resultate fehlerhaft machten.

Hierzu construirte ich folgenden Apparat:

In eine kleine ∪-förmige Röhre wurden zwei Platindrähte eingeschmolzen und mit Quecksilber gefüllt, bis das Ende des Drahtes i gerade die Kuppe des Hg. berührte, während der Draht i^1 einige Millimeter eintauchte. Der eine Schenkel der Glasröhre wurde dann durch eine Kautschuckmembran luftdicht geschlossen, der andere rechtwinklig umgebogen und in ihn eine Capillarröhre eingekittet. Die Platindrähte waren mit einer galvanischen Batterie verbunden, deren Strom jedesmal unterbrochen wird, sobald ich auf die Membran m mit dem Finger keinen Druck ausübte, weil dann die Hg.-Säule in ihre Ruhelage zurückkehrte, während sie durch das Auflegen des Fingers aus ihr entfernt war. So konnte ich leicht eine beliebige Anzahl von Unterbrechungen, folglich auch von Funken in dem Schenkel a hervorrufen. In der Capillarröhre schloss ein Tropfen Alkohol das Volumen des Schenkels a ab, und nach dem Princip des elektrischen Thermometers von Riess hätte eine Temperaturerhöhung durch die Funken eine Verschiebung des Tropfens bewirken müssen.

Die ganze ∪ Röhre nebst einem Theil der Capillare erhielt eine Umhüllung von Watte, um den Wärmeausgleich mit der Umgebung möglichst zu vermeiden.

Obgleich ich öfter je 200—300 Funken überspringen liess, war keine Ausdehnung der Luft des Schenkels a sichtbar, und glaubte ich demnach keinen Fehler zu begehen, wenn ich bei dem Hauptapparat den elektrischen Strom zur Bestimmung der Schwingungsdauer verwendete.

Aus dem bisher Angeführten geht also hervor, dass bei meiner Versuchsanordnung die Gleichungen XI und XII sich auf die Form

$$\varkappa = \left(\frac{T^2}{T_1{}^2} - 1\right)\frac{2V}{q\,h} \quad \text{und} \quad \varkappa = \left(\frac{T^2}{T_2{}^2} - 1\right)\frac{2\,V_1 \cdot V_2}{q\,h\,(V_1 + V_2)}$$

bringen lassen und allen Anforderungen der Genauigkeit genügen.

Bevor ich nun die Resultate für die einzelnen Gase und Dämpfe mittheile, werde ich an einem Beispiel die Art der Verwendung der beobachteten Grössen angeben.

§ 7.

Den folgenden Ziffern liegt ein Versuch mit Aldehyd (vergl. pag. 35) zu Grunde, welcher darin mit denjenigen aller andern Gase und Dämpfe völlig übereinstimmt, dass stets die Daten der Beobachtung bis auf dieselben Grössen genau gefunden wurden.

Zur Berechnung von T der Schwingungsdauer der Säule boten sich die Zeichen des Registrirapparats auf einem Papierstreifen dar. Nach dem Ausmessen der betreffenden Entfernungen und den pag. 9 angeführten Divisionen erhielt ich Werthe für die Zeiten von der

0ten Secunde bis 0ten Schwingungsdauer,
0ten „ „ 1ten „
0ten „ „ 2ten „ u. s. w.

bei welchen ich zur Ermittelung von T die „Methode der kleinsten Quadrate“ verwendete.

Ist n die Anzahl der berechneten Zeitintervalle, z_0 die Zeit von der 0ten Secunde bis 0ten Schwingungsdauer z_n die von der 0ten Secunde bis n^{ten} Schwingungsdauer, so ist

$$\frac{n\,(n+1)\,(n+2)}{12}\,T = \sum n\,(z_n - z_0) - \frac{n}{2}\sum (z_n - z_0)$$

Nennen wir $\triangle_0\ \triangle_1\ \triangle_2\ \ldots$ die betreffenden Beobachtungsfehler, deren Summe der Quadrate ein Minimum werden soll, so ergiebt sich:

$$\frac{(n+1)\,(n+2)}{6}\,\triangle_0 = \frac{2n+1}{3}\sum (z_n - z_0) - \sum n(z_n - z_0)$$

und $\triangle_n = \triangle_0 + n\,T - (z_n - z_0)$.

Die Anzahl n hätte bei meiner Versuchsanordnung als Maximum 50 werden können, da die Quecksilbersäule nach Ertheilung eines Impulses 50 Schwingungen ausführte, ehe sie sich wieder in Ruhe befand, jedoch wäre dann die Berechnung eine noch bedeutend umfangreichere gewesen und die Genauigkeit würde wohl geringer geworden sein, weil die ersten Schwingungen eine merkliche Einwirkung des Impulses und des Anschlagens an die Schraube im Fussboden zeigten, bei den letzten aber nicht mehr die ganze Säule, sondern nur ein axialer Cylinder Bewegungen ausführte.

Deshalb wurden nur 8—12 Angaben des Papierstreifens aus der Mitte einer Periode verwendet, wenn unter Periode die gesammte Zahl der Schwingungen nach einem Impulse verstanden wird.

Die Endwerthe von T resultiren aus den Ziffern von 3—5 solchen Perioden, welche zu einem schliesslich Mittelwerthe vereinigt wurden.

Bei dem Versuche mit Aldehyd ist also das Verfahren folgendermaassen:

			$z_n - z_0$	$n(z_n - z_0)$
z_0	=	0,0824		
z_1	=	0,7652	0,6828	0,6828
z_2	=	0,4470	1,3646	2,7292
z_3	=	2,1306	2,0482	6,1446
z_4	=	2,8166	2,7342	10,9368
z_5	=	3,4948	3,4124	17,0620
z_6	=	4,1791	4,0967	24,5802
z_7	=	4,8600	4,7776	33,4432
z_8	=	5,5440	5,4624	43,6992
		addirt:	24,5789	139,2780

Hier ist $n = 8$ also

$$\sum n\,(z_n - z_0) = 139{,}2780$$

$$\frac{n}{2}\sum z_n - z_0) = 98{,}3156 \text{ subtrahirt}$$

$$40{,}9624 = \frac{8 \cdot 9 \cdot 10}{12}\,T$$

$T = 0{,}682707$ Secunden.

Die zweite Periode war:

			$z_n - z_0$	$n(z_n - z_0)$
z_0	=	0,1112		
z_1	=	0,7933	0,6821	0,6821
z_2	=	1,4752	1,3640	2,7280
z_3	=	2,1580	2,0468	6,1404
z_4	=	2,8421	2,7309	10,9236
z_5	=	3,5229	3,4117	17,0585
z_6	=	4,2058	4,0946	24,5676
z_7	=	4,8904	4,7792	33,4544
z_8	=	5,5740	5,4628	43,7024
			24,5721	139,2570
				98,2884
			60 T =	40,9686

$T = 0{,}68281$ Secunden.

Die dritte Periode war:

			$z_n - z_0$	$n(z_n - z_0)$
z_0	=	0,0258		
z_1	=	0,7080	0,6822	0,6822
z_2	=	1,3893	1,3635	2,7270
z_3	=	2,0721	2,0463	6,1389
z_4	=	2,7548	2,7290	10,9160
z_5	=	3,4363	3,4105	17,0525
z_6	=	4,1203	4,0945	24,5670
z_7	=	4,8013	4,7761	33,4327
z_8	=	5,4849	5,4591	43,6728
			24,5612	139,1891
				98,2448
			60 T =	40,9443

T = 0,682405 Sec.

Als Mittelwerth von T ergiebt sich aus

T =	0,682707
	0,682810
	0,682405
3 T =	2,047922
T =	0,682640

Aus den 3 Werthen von T geht hervor, dass die dritte Decimalstelle noch als richtig angesehen werden kann.

Kehren wir zur Beobachtung mit Aldehyd zurück, so finden sich folgende Zahlen:

$$T = 0{,}74776 \text{ Sec.}$$
$$T_2 = 0{,}68264 \text{ Sec.}$$

Der abgelesene Barometerstand war H = 28′ 6,14″ bei 13,3° R, also der reducirte H = 77,25 cm bei 21,7° C.

Der Manometerstand war h_1 = 25,37 cm, folglich wird die Höhe der Quecksilbersäule, welche dem Drucke im Apparat entspricht:

$h = H - h_1$ = 51,88 cm, ϑ ergab sich 22,7° C.

Setzen wir diese Werthe in unsere Formel XIV

$$h = \left(\frac{T^2}{T_2{}^2} - 1\right)\frac{2\,V_1\,V_2}{q\,h\,(V_1 + V_2)},$$ so ist

$$\lg \frac{T^2}{T_2^2} - 1 = 0{,}30079 - 1 \qquad \begin{array}{l} \lg T = 0{,}87376 - 1 \\ \lg T_2 = 0{,}83419 - 1 \\ \hline 0{,}03957 \end{array}$$

$$\lg \frac{V_1 V_2}{(V_1 + V_2) g} = 2{,}46721 \qquad \lg \frac{T^2}{T_2^2} = 0{,}07914$$

$$\begin{array}{rl} \lg h = & 1{,}71500 \\ \hline \lg \varkappa = & 0{,}05300 \end{array} \qquad \frac{T^2}{T_2^2} - 1 = 0{,}19989$$

$$\varkappa = 1{,}130.$$

Hiernach mögen nun die Resultate für die beobachteten Gase und Dämpfe folgen.

§ 8.

Es mag hier noch die allgemeine Bemerkung eingeschaltet werden, dass der Apparat vor der Beobachtung mehrere Mal, meistens 3—4 Mal, mit dem betreffenden Gase gefüllt und wieder evacuirt wurde, so dass eine ungehörige Beimischung eines andern Stoffes, der etwa vorher untersucht war, nicht möglich gewesen ist.

In den folgenden Tabellen enthält die erste Columne das Datum des Beobachtungstages, die zweite die Schwingungsdauer T bei offenen Schenkeln, die dritte den Werth T_2 bei geschlossenen Schenkeln, die vierte die Temperatur ϑ innerhalb der Kugeln, die fünfte die dem Druck entsprechende Quecksilberhöhe und die letzte den resultirenden Werth von $\varkappa$ dem Verhältniss der beiden specifischen Wärmen.

Luft.

Von der grossen Zahl der angestellten Versuche will ich nur die folgenden mittheilen, welche eine genügende Uebersicht über $\varkappa$ geben, zumal auch die anderen Beobachtungen dieselben Werthe zeigen und nur dienten, zu prüfen, ob nach der Untersuchung eines Stoffes die Brauchbarkeit des Apparates irgendwie gelitten hätte.

Für Luft war:

Tabelle I.[1])

Datum	T sec.	T_2 sec.	ϑ °C	h cm	$\varkappa$
26. 9. 81.	0,63070	0,54341	22,0	76,98	1,412
		0,57210		48,30	1,396
29. 9. 81.	0,62876	0,54281	13,5	75,95	1,408
		0,56712		51,55	1,392
1. 10. 81.	0,63170	0,54560	14,0	76,32	1,397
		0,57534		45,95	1,401
30. 9. 81.	0,62995	0,54577	13,5	76,44	1,393
		0,58133		38,75	1,408
1. 10. 81.	0,63006	0,54318	12,0	76,32	1,416
5. 10. 81.	0,63184	0,54666	16,0	74,81	1,406
19. 10. 81.	0,63117	0,54548	17,0	75,75	1,401
22. 10. 81.	0,63481	0,54842	10,7	75,09	1,414
7. 11. 81.	0,63097	0,54550	16,5	75,95	1,394
12. 11. 81.	0,63066	0,54612	18,5	74,20	1,407
3. 12. 81.	0,74842	0,64429	16,4	73,12	1,401
		0,67391		61,75	1,401
		0,69252		35,09	1,410
15. 12. 81.	0,74844	0,64318	16,5	74,96	1,392
		0,65525		64,18	1,399
		0,67104		50,86	1,413
19. 1. 82.	0,74926	0,64322	19,2	74,54	1,411
7. 2. 82.	0,74571	0,64438		70,89	1,403
		0,66525		53,30	1,411
25. 3. 82.	0,74913	0,64877	14,8	69,35	1,409
		0,66401		56,50	1,416
		0,68071	14,7	44,30	1,397
		0,69546		33,40	1,407
		0,67077	14,8	51,30	1,413

Mittelwerth 1,4046

Während der Beobachtungen vom

26. 9. 81 bis 12. 11. 81 war $V_1 = 1221{,}5$ ccm
und $q = 3{,}856\,\square^{cm}$ . . . $V_2 = 1194.6$ „
3. 12. 81 bis 19. 1. 82 . . $V_1 = 1180{,}95$ ccm
und $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$ . . . $V_2 = 1162{,}80$ „
7. 2. 82 bis 25. 3. 82. . . $V_1 = 1175{,}60$ „
und $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$ . . . $V_2 = 1156{,}50$ „

[1]) An den Stellen, wo in den Tabellen Zahlenangaben in einigen Columnen fehlen, gelten die nächst vorherstehenden Ziffern auch für die folgenden Beobachtungen.

Die verwendete Luft war durch eine Flasche mit Kalilauge, eine solche mit concentrirter Schwefelsäure und ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet worden.

Der gefundene Werth $\varkappa = 1{,}4046$ erscheint etwas kleiner als der sonst beobachtete 1,410, stimmt jedoch mit demjenigen von Röntgen 1,405 gut überein und weicht auch von den früheren Beobachtungen nicht bedeutend ab.

Eine Abhängigkeit des $\varkappa$ von der Temperatur oder dem Druck kann ich aus der Tabelle nicht schliessen, was ja auch mit den sonst bekannten Eigenschaften der Luft übereinstimmt.

Sauerstoff O_2.

Er wurde aus chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd entwickelt und durch Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet.

Tabelle II.

$V_1 = 1221{,}5$ ccm $V_2 = 1194{,}6$ ccm $q = 3{,}856$ □cm

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
2. 12. 81.	0,74721	0,64433	16,3	72,43	1,403
		0,65238		65,23	1,409
		0,66166		57,96	1,400
		0,67109	16,0	50,58	1,397
		0,68314		41,56	1,393
		0,68927	16,4	36,72	1,406
		0,69643		31,59	1,410
3. 12. 81.	0,74754	0,64324	20,5	73,73	1,401
		0,65731		61,50	1,406
		0,66452	20,4	55,93	1,399
		0,67104		50,54	1,405
		0,68527	20,6	39,96	1,401

Mittelwerth 1,4025

Diese Zahl stimmt sehr gut mit andern Beobachtungen überein, denn es fanden:

Regnault 1,402, Masson 1,401, Dulong 1,398.

Eine Variabilität mit Druck oder Temperatur ist nicht bemerkbar.

Kohlensäure CO_2.

Dieses Gas wurde entwickelt aus weissem schlesischem Marmor und Salzsäure, geleitet durch Flaschen mit Wasser, kohlensaurem Kali, schwefelsaurer Eisenlösung, durch 2 Flaschen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, und ∪ Röhren mit Holzkohle, getrocknet durch conc. Schwefelsäure und Chlorcalcium.

Tabelle III.

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
12. 5. 82.	0,74933	0,65140	17,1	75,20	1,260
		0,65693		69,54	1,269
		0,66655	16,8	61,24	1,266
		0,67071		57,78	1,260
		0,67810		51,20	1,266
		0,68528		45,47	1,262
		0,69107		40,73	1,265
		0,69850	16,7	34,78	1,271
		0,70960	16,6	26,55	1,272
13. 5. 82.	0,74970	0,65207	9,5	74,48	1,268
		0,65873		68,34	1,267
		0,66570		62,30	1,263
		0,67074	9,4	57,72	1,267
		0,67750		51,99	1,266
		0,68535		45,59	1,265
		0,69159	9,6	40,50	1,268
		0,69947		34,63	1,260
12. 10. 81.	0,63291	0,55370	33,0	75,89	1,265
		0,56326		65,09	1,261
		0,57218		55,19	1,268
		0,58166	33,1	45,29	1,272
		0,59267		34,79	1,261
14. 5. 82.	0,74971	0,64806	33,7	78,43	1,265
		0,65344		73,50	1,262
		0,66032		66,85	1,268
		0,66782		60,40	1,263
		0,67346		55,22	1,270
		0,67911	33,4	50,82	1,262
		0,68566		45,30	1,266
		0,69453		38,46	1,260
		0,70127		33,12	1,265
		0,70836		27,82	1,267
				Mittelwerth	1,2653

Hierbei war während der Beobachtungen vom 12. 10. 81

$V_1 = 1221{,}5^{ccm}$ $V_2 = 1194{,}6^{ccm}$ $q = 3{,}856\,\square^{cm}$

Die Werthe von $\varkappa$ zeigen im Maximum eine Abweichung von $^1/_2\,\%$ und dürfte diese Tabelle für die Richtigkeit der Untersuchungsmethode überhaupt gewichtig sein.

Die Zahl $\varkappa = 1{,}2653$ ist in Uebereinstimmung mit andern Werthen; denn es fanden:

Regnault 1,268 und Masson 1,274, abweichende Resultate erhielten Cazin 1,291, Dulong 1,322 und Röntgen 1,305.

Woräuf diese Abweichungen beruhen, ist nicht abzusehen. Eine Aenderung des Werthes $\varkappa$ mit der Temperatur oder dem Drucke ist nicht sichtbar.

Chlorwasserstoff HCl.

Er wurde entwickelt aus Steinsalz und Schwefelsäure, gewaschen durch H_2O und getrocknet durch H_2SO_4 und $CaCl_2$.

Tabelle IV.

$V_1 = 1175{,}6^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}50^{ccm}$ $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
7. 3. 82.	0,74622	0,63741	18,8	78,49	1,418
		0,64756		68,65	1,401
		0,65522		61,92	1,407
		0,66338	18,9	55,61	1,401
		0,69051		34,76	1,417
8. 3. 82.	0,74891	0,64242	33,4	75,36	1,396
		0,64735		71,62	1,385
		0,65561	31,7	64,53	1,385
		0,66255	31,2	58,10	1,401
		0,67285	31,0	50,31	1,391
		0,68871	30,6	38,57	1,387
8. 3. 82.	0,75202	0,64279	41,0	76,19	1,396
		0,67470		51,19	1,388
		0,68623		42,19	1,399
		0,69231	41,1	37,49	1,408
		0,70098		32,00	1,381
		0,70983	41,0	25,66	1,399

Mittelwerth 1,398

Dieser Werth weicht von den Beobachtungen Regnaults $\varkappa = 1{,}422$ ab, ist aber denjenigen Massons $\varkappa = 1{,}392$ fast gleich, und es ist mir die Ursache des Fehlers von c. 2,4% nicht bekannt.

Bromwasserstoff HBr.

Er wurde entwickelt durch Auftropfen von Brom auf angefeuchteten rothen Phosphor, gewaschen durch Wasser, und durch eine Röhre mit feuchtem Phosphor und Glasscherben sowie eine Chlorcalciumröhre geleitet.

Tabelle V.

$V_1 = 1175{,}60^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}50^{ccm}$ $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
24. 2. 82.	0,75014	0,66015	10,3	63,92	1,363
		0,66380		59,92	1,356
		0,66525	10,1	58,41	1,363
		0,67763		49,58	1,350
		0,68542		42,86	1,353
23. 2. 82.	0,75051	0,64678	18,8	75,24	1,351
		0,65007		71,66	1,362
		0,65691		65,13	1,371
		0,67913	18,9	47,54	1,363
		0,68584		42,53	1,361
		0,70378		29,47	1,365
25. 2. 82.	0,75122	0,65170	30,8	70,85	1,361
		0,65630		66,54	1,367
		0,66355		60,83	1,362
		0,66840		56,42	1,368
		0,67516	30,5	50,96	1,370
		0,68466		43,97	1,360
25. 2. 82.	0,75140	0,64802	37,8	74,12	1,363
		0,65940		63,90	1,370
		0,67200		53,72	1,366
		0,68530		43,21	1,372
		0,69218		39,19	1,366
		0,70442		29,39	1,375

Mittelwerth 1,3647

Weil HBr bisher noch nicht in Betreff der Grösse $\varkappa$ untersucht ist, lässt sich über den Werth 1,3647 ein Vergleich nicht anstellen.

Die Abweichungen vom Mittel betragen 1% im Maximum und zeigen keine Regelmässigkeit, aus der sich eine Variabilität mit Druck und Temperatur folgern liesse.

Schweflige Säure SO_2.

Sie wurde entwickelt aus Kupfer und Schwefelsäure und geleitet durch Wasser und 2 Flaschen mit Schwefelsäure.

Tabelle VI.

$V_1 = 1221{,}5^{ccm}$ $V_2 = 1194{,}6^{ccm}$ $q = 3{,}856\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
26. 10. 81.	0,63451	0,55585	17,5	75,023	1,265
		0,56549		64,823	1,252
		0,57403		55,223	1,258
		0,59193		37,323	1,250
5. 11. 81.	0,63095	0,55181	15,5	76,886	1,252
		0,56022		66,986	1,255
		0,57005		56,486	1,248
		0,57829		47,186	1,267
		0,58828		37,586	1,252
		0,59921		27,086	1,257
7. 11. 81.	0,63097	0,55234	16,5	75,953	1,258
		0,56131		65,353	1,263
		0,56992		56,153	1,259
8. 11. 81.	0,63105	0,54942	33,7	79,814	1,252
		0,56212		65,414	1,246
		0,57234		53,714	1,256
		0,58028		45,114	1,268
		0,60202		24,614	1,256

Mittelwerth 1,2563

Dieser Werth $\varkappa = 1{,}2563$ ist mit dem von Regnault gefundenen 1,256 congruent und differirt mit den Beobachtungen von Masson $\varkappa = 1{,}248$ und Cazin 1,262 nur um c. 0,7%, eine Grösse, die wohl unter die Beobachtungsfehler fallen dürfte.

Eine Veränderlichkeit mit Druck oder Temperatur ist nicht zu bemerken.

Schwefelwasserstoff H_2S.

H_2S wurde hergestellt aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure, geleitet durch Wasser, conc. Schwefelsäure und Chlorcalcium.

Tabelle VII.

$V_1 = 1175{,}60^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}50^{ccm}$ $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
10. 3. 82.	0,74855	0,66299	17,4	63,00	1,279
		0,67017		56,77	1,279
		0,67554		51,98	1,285
		0,68420	17,5	45,26	1,274
		0,69963		33,37	1,272
		0,70940		25,90	1,284
13. 3. 82.	0,74897	0,65765	10,3	68,20	1,277
		0,66317		62,99	1,282
		0,67248	10,2	55,57	1,270
		0,68012		49,01	1,272
10. 3. 82.	0,74754	0,64756	30,3	76,74	1,271
		0,65381		70,52	1,278
		0,66195		63,48	1,272
		0,67020		56,44	1,270
		0,68643	30,4	42,70	1,279
		0,69200		38,54	1,272
		0,69887		33,31	1,271
15. 3. 82.	0,74847	0,65448	39,5	71,36	1,279
		0,66542		61,83	1,274
		0,67501		53,20	1,283
		0,70097		33,00	1,272
		0,65722	40,0	69,03	1,276
		0,66666		60,34	1,282
		0,67356		55,00	1,270

Mittelwerth 1,2759

Diese Zahl weicht sowohl von dem Werthe Regnaults 1,312 als auch dem Massons 1,258 bedeutend ab, ist aber sehr nahe dem Mittelwerth beider. Eine Variation mit Druck oder Temperatur zeigt sich nicht.

Schwefelkohlenstoff CS_2.

Käuflicher Schwefelkohlenstoff wurde durch Schütteln mit Quecksilber gereinigt, dann destillirt und besass den Siedepunkt bei 46° C.

Tabelle VIII.

$V_1 = 1175{,}60^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}50^{ccm}$ $q = 3{,}9763\ \square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
12. 3. 82.	0,74923	0,71732	21,3	22,31	1,195
		0,72467		16,99	1,189
		0,71761		22,15	1,192
		0,72398		17,34	1,199
12. 3. 82.	0,74890	0,69673	29,8	39,64	1,184
		0,69972		36,15	1,180
		0,70688	30,0	30,36	1,182
		0,71436		24,33	1,194
		0,72239	30,2	18,29	1,198
		0,70341	30,0	33,05	1,185
		0,71167		26,36	1,194
		0,72054		19,80	1,189
15. 3. 82.	0,74891	0,68179	39,7	50,49	1,199
		0,68955		44,63	1,180
		0,69517		39,90	1,180
		0,70346	39,8	33,15	1,180
		0,68634		47,14	1,186
		0,69233	39,7	42,16	1,188
		0,69878		36,52	1,193

Mittelwerth 1,1890

Für diesen Dampf ist die Grösse $\varkappa$ bisher noch nicht bestimmt gewesen, der gefundene Werth 1,189 weicht von der nach Regnaults Beobachtungen berechneten Zahl 1,197 um 0,8% ab, jedoch finden sich in der Tabelle auch mehrere Werthe, die nur um 0,2% von jenem abweichen.

Ammoniak NH_3.

Er wurde entwickelt aus Salmiak und Aetzkalk, geleitet durch Wasser und Chlorcalcium.

Tabelle IX.

$V_1 = 1221{,}5^{ccm}$ $V_2 = 1194{,}6^{ccm}$ $q = 3{,}856\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
14. 10. 81.	0,63385	0,55488	17,0	75,647	1,262
		0,56569		63,547	1,259
		0,57400		54,347	1,264
		0,58335		44,547	1,269
		0,59402		34,547	1,259
20. 10. 81.	0,63430	0,55547	18,0	75,515	1,260
		0,56489		64,715	1,262
		0,57367		55,015	1,267
22. 10. 81.	0,63396	0,55450	10,7	75,795	1,269
		0,56549		63,995	1,258
		0,57421		54,295	1,263
23. 10. 81.	0,63445	0,55601	30,1	75,045	1,261
		0,56572		63,845	1,264
		0,57581		53,245	1,259
		0,58419		44,545	1,262
24. 10. 81.	0,63310	0,55763	17,5	71,820	1,260
		0,56468		64,020	1,258
		0,57375		54,120	1,257
		0,58346		44,020	1,261
		0,59457		33,320	1,257
		0,55511	19,0	74,360	1,266
		0,57388		53,760	1,264
		0,59399		34,460	1,257
		0,55485		74,360	1,271
25. 10. 81.	0,63403	0,56497	20,2	64,256	1,261
		0,59439		34,056	1,267

Mittelwerth 1,2622

Der gefundene Werth 1,2622 weicht von den bisherigen Beobachtungen ebenso bedeutend ab, wie diese von einander, denn es erhielt

Regnault 1,300, Cazin 1,328, Masson 1,239.

Eine Veränderung mit Temperatur oder Druck findet nicht statt.

Methan CH_4.

Dieses Gas wurde durch Erhitzen eines Gemenges aus essigsaurem Natron und Natronkalk entwickelt und durch concentrirte Schwefelsäure, Wasser und Chlorcalcium geleitet.

Tabelle X.

$V_1 = 1239{,}5^{ccm}$ $V_2 = 1212{,}5^{ccm}$ $q = 3{,}856^{\square cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
12. 11. 81.	0,63066	0,54892	18,5	76,211	1,334
		0,56028		65,811	1,290
		0,57012		54,711	1,299
11. 11. 81.	0,63064	0,54910	19,0	76,629	1,323
		0,56792		55,629	1,331
		0,58703		36,929	1,326
12. 11. 81.	0,63074	0,55038	30,0	76,216	1,308
		0,56026		64,896	1,309
		0,58110		42,546	1,330
		0,59757		27,646	1,311
		0,61031		16,391	1,320
				Mittelwerth	1,316

Eine gute Uebereinstimmung zeigt sich mit der Zahl von Masson 1,315, dagegen findet Regnault 1,265; die Abweichungen vom Mittel betragen ca. 1%.

Methylchlorid CH_3Cl.

In eine kochende Lösung von Chlorzink in Methylalkohol wurde trockenes Salzsäuregas geleitet, das freie Methylchlorid gelangte durch einen Rückflusskühler und eine Flasche mit Wasser in einen Gasometer, und von dort durch ein Chlorcalciumrohr in den Apparat. (Werthe cfr. Tab. XI.)

Für die Richtigkeit dieses Werthes spricht der Umstand, dass die Abweichungen der Einzelbeobachtungen vom Mittel sehr gering sind, obgleich zwei verschiedene Volumina verwendet wurden, da ein Apparat inzwischen gesprungen war.

Am 17. und 18. 11. 81 war

$V_1 = 1221{,}5^{ccm}$ $V_2 = 1194{,}6^{ccm}$ $q = 3{,}856^{\square cm}$

am 10. 1. 82 aber

$V_1 = 1180{,}95^{ccm}$ $V_2 = 1162{,}8^{ccm}$ $q = 3{,}9763^{\square cm}$

Frühere Beobachtungen zum Vergleich liegen nicht vor.

Tabelle XI.

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
17. 11. 81.	0,62905	0,55278	17,2	77,707	1,189
		0,56057		68,107	1,192
		0,57068		56,307	1,196
		0,58042		45,407	1,204
		0,59072		34,807	1,206
		0,60148		24,607	1,193
18. 11. 81.	0,62797	0,56089	16,1	65,51	1,211
		0,57079		55,11	1,196
		0,60841		17,01	1,202
10. 1. 82.	0,74847	0,65503	17,3	74,92	1,202
		0,66271		67,65	1,200
		0,66600		64,52	1,201
		0,67091		60,52	1,191
		0,67580		55,67	1,199
		0,68147		50,42	1,205
		0,68764		45,52	1,196
		0,69492		39,42	1,197
		0,65711		75,82	1,204
				Mittelwerth	1,1991

Tabelle XII.

$V_1 = 1175{,}60\,^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}5\,^{ccm}$ $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
2. 2. 82.	0,74781	0,72554	22,5	16,55	1,105
		0,72915		13,81	1,100
		0,73255		11,23	1,099
		0,72571	22,6	16,36	1,108
		0,73160		11,82	1,112
		0,73562		8,80	1,114
4. 3. 82.	0,74995	0,72184	37,2	20,82	1,118
		0,72832		15,90	1,111
		0,73401		11,57	1,113
		0,72342	38,1	19,87	1,102
		0,72956		14,94	1,113
		0,73304		12,25	1,119
		0,72306	38,5	20,06	1,108
		0,72740		16,23	1,112
		0,73112		13,71	1,116
				Mittelwerth	1,110

Chloroform $CHCl_3$.

Es wurde diese Chlorverbindung aus einer hiesigen Handlung bezogen, dann mit kohlensaurem Kali, später mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und fractionirt. Die verwendete Flüssigkeit hatte ihren Siedepunkt bei 61—62° C.

Wegen der Höhe dieses Punktes konnte ich den Dampf nur bei geringem Druck und hoher Temperatur beobachten, da er sich sehr leicht condensirte. (Werthe cfr. Tab. XII.)

Nach den Beobachtungen von Regnault ist $\varkappa = 1{,}119$, differirt also mit dem vorstehenden um c. 1%. Hier scheint sich eine Abhängigkeit vom Druck zu zeigen, denn bei mehreren Angaben wächst der Werth von $\varkappa$ mit abnehmendem Druck.

Methylen bichloratum CH_2Cl_2.

Das Methylenchlorid war von Trommsdorf bezogen, wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und mit Phosphorsäureanhy-

Tabelle XIII.

$V_1 = 1175{,}60^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}5^{ccm}$ $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
3. 2. 82.	0,74735	0,70346	24,3	33,61	1,123
		0,70536		32,41	1,109
		0,70726		30,50	1,121
		0,71063	24,4	28,00	1,110
		0,71201		26,70	1,117
		0,71489	24,3	24,48	1,112
		0,71594		23,63	1,113
		0,71767	24,2	21,98	1,126
4. 2. 82.	0,74777	0,68487	39,1	50,82	1,109
		0,68790		47,71	1,116
		0,69121		44,56	1,121
		0,69478	40,8	41,67	1,115
		0,69714		39,28	1,124
		0,70078		35,45	1,147
		0,70507	41,6	31,83	1,150
		0,71065		28,09	1,119
		0,72128		19,94	1,101
		0,72422	42,0	17,40	1,114

Mittelwerth 1,1192

drid geschüttelt. Bei der Destillation zeigte es einen Siedepunkt von 45° C.

Eine Abhängigkeit von Druck oder Temperatur ist ersichtlich.

Aethylen $C_2 H_4$.

Dieses Gas wurde entwickelt aus Alkohol und Schwefelsäure, geleitet durch einen Rückflusskühler, Wasser und Kalilauge in einen Gasometer; von dort gelangte es durch Schwefelsäure, Kalilauge und Chlorcalcium in den Apparat.

Tabelle XIV.

$V_1 = 1180{,}95^{ccm}$ $V_2 = 1162{,}8^{ccm}$ $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	α
5. 12. 81.	0,74843	0,65064	15,3	76,829	1,240
		0,66254	15,4	65,629	1,241
		0,67292	15,3	56,429	1,238
		0,68327		47,229	1,247
		0,69801	15,4	35,729	1,239
		0,71362		23,629	1,247
		0,72572		15,029	1,246
4. 12. 81.	0,74720	0,64855	16,7	77,338	1,248
		0,66044		66,588	1,245
		0,66705		60,338	1,244
		0,68046		48,838	1,242
		0,69357		37,838	1,251
		0,70606		28,138	1,256
		0,71717		20,338	1,240
6. 12. 81.	0,74831	0,64981	29,5	77,393	1,243
		0,66252		65,793	1,235
		0,67145		57,393	1,243
		0,68932		42,393	1,241
		0,70455		30,293	1,246
		0,71146		25,393	1,234
		0,72574		14,993	1,243

Mittelwerth 1,243

Der Vergleich mit frühern Beobachtungen ergiebt eine Uebereinstimmung bis auf 1% mit Masson 1,257 und Cazin

1,257, dagegen weicht der Werth von Regnault 1,125, um ca. 12 % ab.

Ein Einfluss der Temperatur oder des Druckes zeigt sich nicht.

Aldehyd C_2H_4O.

In Acetaldehyd der Fabrik von Trommsdorf wurde trockener Ammoniak geleitet, woraus Acetaldehydammoniak krystallisirte. Dieses Salz wurde durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit dann destillirt, wobei ein Siedepunkt von 21° C. sich zeigte.

Tabelle XV.

$V_1 = 1175{,}60^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}5^{ccm}$ $q = 3{,}9763^{\square cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
2. 2. 82.	0,74776	0,67654	22,7	57,46	1,131
		0,68264		51,88	1,130
		0,68659		48,16	1,133
		0,69331.		42,37	1,130
		0,69777		38,18	1,140
		0,70237		34,19	1,144
		0,70679		30,20	1,158
		0,71128		26,59	1,160
		0,71660		22,40	1,163
		0,72335		17,26	1,166
				Mittel	1,1455

Für diesen Dampf liegen frühere Beobachtungen nicht vor, und deshalb ist es um so mehr zu bedauern, dass durch ein Versehen ein Theil meiner Flüssigkeit unbrauchbar wurde, so dass ich nur jene 10 Versuche anstellen konnte. Aus ihnen folgt eine deutliche Abhängigkeit der Grösse $\varkappa$ vom Druck, und es erscheint mir aus dieser Ursache die Angabe des Mittels $\varkappa = 1{,}1455$ etwas unrichtig.

Methylchloroform $C_2H_3Cl_3$.

Diese Substanz wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und fractionirt, in Verwendung kam der Theil, welcher den Siedepunkt bei 71—72° C. besass.

Tabelle XVI.

$V_1 = 1175{,}60^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}5^{ccm}$ $q = 3{,}9763^{gm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
4. 2. 82.	0,74774	0,72254	44,3	19,96	1,043
		0,72518		17,83	1,040
		0,73007		13,84	1,038
		0,73470	44,1	10,11	1,038
		0,73802		7,54	1,031
		0,72631	43,5	17,06	1,029
		0,72758		15,88	1,037
		0,73162		12,58	1,039
		0,73470	43,7	10,12	1,037
		0,73738		8,00	1,039
				Mittel	1,0371

Eine grössere Variation des Druckes oder der Temperatur gestattete die Höhe des Siedepunktes nicht, und die Abweichungen der angeführten Ziffern sind wohl als Beobachtungsfehler anzusehen.

Frühere Angaben liegen nicht vor.

Aethylchlorid C_2H_5Cl.

Die kalte Lösung von Zinkchlorid in Alkohol wurde durch Chlorwasserstoff gesättigt und dann erwärmt. Das gebildete Aethylchlorid gelangte durch Wasser und Chlorcalcium in ein Gefäss, welches in einer Kältemischung stand und nach

der Füllung zugeschmolzen wurde. Dieses Gefäss ward dann zum Versuch direct am Apparat befestigt.

Tabelle XVII.

$V_1 = 1180{,}95^{ccm}$ $V_2 = 1162{,}8^{ccm}$ $q = 3{,}9763\,\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
20. 12. 81.	0,74856	0,65712	21,2	78,402	1,117
		0,66921		66,102	1,117
		0,67680		59,202	1,109
		0,68226		53,402	1,122
		0,68810		48,502	1,111
		0,69234		44,502	1,116
		0,69925		37,902	1,131
		0,70465		32,902	1,147
		0,71226		26,602	1,153
22. 12. 81.	0,74961	0,65895	29,5	78,006	1,111
		0,67019		65,656	1,127
		0,67688		59,056	1,130
		0,68285		54,006	1,119
		0,68700		49,906	1,125
		0,69244		45,406	1,115
		0,69876		39,506	1,125
		0,70363		34,806	1,142
		0,71099		28,706	1,146
				Mittel	1,1257

Der Werth 1,1257 differirt mit demjenigen von Regnault 1,126 um ca. 0,03 %, bestätigt also dessen Resultat.

Eine Variation mit abnehmendem Druck scheint sich zu zeigen.

Aethylenbichloratum $C_2H_4Cl_2$.

Diese Kohlenstoffverbindung wurde mit kohlensaurem Kali versetzt und fractionirt, der verwendete Theil besass den Siedepunkt bei 84—85° C.

Tabelle XVIII.

$V_1 = 1175{,}60^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}5^{ccm}$ $q = 3{,}9763^{\square cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
4. 8. 82.	0,74670	0,73449	42,2	9,03	1,090
		0,73804		6,46	1,072
		0,73135		11,50	1,082
		0,73450	42,3	9,03	1,089
		0,73862		5,90	1,094
		0,74088	42,2	4,25	1,092
		0,73245		10,59	1,088
		0,73646	42,1	7,60	1,083
		0,74031		4,72	1,079
				Mittel	1,0854

Regnault hat für diesen Dampf den Werth 1,097 gefunden, also 1 % grösser als das obige Mittel, und vermuthe ich, dass dieses in den Beobachtungsfehlern begründet ist, die bei meiner Versuchsanordnung mit Abnahme des Druckes wachsen, weil $\frac{T^2}{T_2^2}$ dann sehr klein wird, und der Einfluss der letzten Ziffern von T und T_2 wächst.

Methyläther C_2H_6O.

Beim Erhitzen von Schwefelsäure und Methylalkohol auf 140° C. entwickelte sich das Gas und gelangte durch einen Rückflusskühler in concentrirte Schwefelsäure, welche es absorbirt. Bei dem Zutröpfeln von Wasser wurde es frei, und erreichte durch Kalilauge und Chlorcalcium den Apparat.

Tabelle XIX.

$V_1 = 1180{,}95^{ccm}$ $V_2 = 1162{,}8^{ccm}$ $q = 3{,}9763$ $\square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
17. 12. 81.	0,74785	0,66041	5,8	75,197	1,1063
		0,66603		69,397	1,1073
		0,67088	5,7	64,597	1,1062
		0,68069	5,8	54,997	1,1093
		0,68492		51,097	1,1082
		0,69101	5,9	45,497	1,1095
		0,71672	5,8	23,597	1,1080
		0,71986		21,197	1,1035
				Mittel	1,1072
16. 12. 81.	0,74885	0,65991	30,1	75,985	1,1138
		0,66483		70,835	1,1152
		0,67035	30,2	65,585	1,1110
		0,67561		60,485	1,1106
		0,68079	30,25	55,185	1,1177
		0,69123		45,985	1,1090
		0,71749	30,2	23,585	1,1091
		0,70391		34,685	1,1142
		0,71103	30,3	28,815	1,1109
		0,72441		17,955	1,1172
				Mittel	1,1127

Bei diesem Gase zeigt sich die Eigenthümlichkeit, dass die Grösse $\varkappa$ mit zunehmender Temperatur grösser wird, dagegen vom Druck unabhängig ist.

Frühere Beobachtungen zum Vergleichen liegen nicht vor.

Methylal $C_3H_8O_2$.

Diese Kohlenwasserstoffverbindung war von Trommsdorf bezogen, wurde mit kohlensaurem Kali, Phosphorpentoxyd versetzt und fractionirt. Der verwendete Theil besass den Siedepunkt bei 41—42° C.

Tabelle XX.

$V_1 = 1175{,}60\,^{ccm}$ $V_2 = 1156{,}5\,^{ccm}$ $q = 3{,}9763\ \square^{cm}$

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
6. 3. 82.	0,75012	0,72703	12,7	17,75	1,067
		0,73050		14,78	1,072
		0,72551		19,09	1,063
		0,73094		14,63	1,068
				Mittel	1,065
6. 3. 82.	0,75163	0,71667	22,5	27,11	1,081
		0,72298		22,08	1,074
		0,72833		17,85	1,069
		0,72850		17,53	1,079
		0,73152		15,28	1,071
				Mittel	1,075
4. 3. 82.	0,75031	0,70953	37,3	32,05	1,082
		0,71301		29,02	1,084
		0,71759		25,17	1,086
		0,72380		19,88	1,099
		0,70707		34,16	1,081
		0,71286	36,8	29,08	1,080
		0,72680		17,41	1,104
		0,69810		42,04	1,082
		0,70271	37,2	37,69	1,089
		0,70790		32,36	1,118
		0,71408		28,17	1,082
		0,72024		22,83	1,094
8. 3. 82.	0,75026	0,67645	42,1	62,44	1,081
		0,68738		51,62	1,087
		0,69441		45,45	1,080
		0,70018		39,51	1,099
		0,70663		33,91	1,101
		0,71369		28,39	1,085
		0,71964		23,59	1,080
				Mittel	1,094

Das Methylal zeigt in der Tabelle 3 verschiedene Mittelwerthe und zwar wächst wieder $\varkappa$ mit steigender Temperatur, vom Druck dagegen erscheint die Grösse $\varkappa$ unabhängig.

Frühere Beobachtungen sind nicht vorhanden.

Aethyläther $C_4H_{10}O$.

Gewöhnlicher Schwefeläther wurde mit destillirtem Wasser geschüttelt, durch kohlensaures Kali entwässert, destillirt, mit metallischem Natrium versetzt und zeigte beim Fractioniren 35° C.; durch eine Chlorcalciumröhre gelangte er in den Apparat.

Tabelle XXI.

$V_1 = 1180{,}95^{ccm}$ $V_2 = 1162{,}8^{ccm}$ $q = 3{,}9763$ □cm

Datum	T	T_2	ϑ	h	$\varkappa$
21. 1. 82.	0,74892	0,71420	22,5	28,64	1,024
		0,71868		24,76	1,023
		0,72195		22,04	1,017
		0,72666		17,64	1,039
		0,73139	23,0	13,74	1,041
30. 1. 82.	0,75019	0,66936	45,4	73,97	1,020
		0,67340		69,84	1,017
		0,67968	45,3	62,60	1,027
		0,68075		61,72	1,024
		0,68753	45,4	54,60	1,029
		0,69459		47,35	1,036
		0,70130	45,4	41,55	1,023
		0,70721	45,5	35,55	1,038
		0,71232		31,37	1,026
		0,71881	45,4	25,38	1,036
		0,72993		15,96	1,040
				Mittel	1,0287

Bei diesem Dampf zeigt sich die Abhängigkeit der Grösse $\varkappa$ von der Temperatur nicht so deutlich wie beim Methylal, sie scheint aber dennoch vorhanden zu sein und würde wohl bei einer grösseren Temperaturdifferenz mehr hervortreten.

Nach dieser Angabe der Resultate für die einzelnen Gase und Dämpfe will ich in einer neuen Tabelle alle gefundenen Mittelwerthe zusammenstellen und einige allgemeine Bemerkungen hinzufügen.

In der ersten Columne stehen die Namen der betreffenden Stoffe, in der zweiten ihre chemischen Zeichen, in der dritten die Atomzahlen, nach welchen die Gase in dieser

Tabelle XXII.

Name	chem. Zeichen	Atom-zahl	Druckhöhe Maximum	Druckhöhe Minimum	Temperatur Maxim.	Temperatur Minimum	$\varkappa$
Luft			76,980	33,400	22,0	12,0	1,4062
Sauerstoff	O_2	2	73,730	31,590	20,6	16,4	1,4025
Chlorwasserstoff	HCl	2	78,490	25,660	41,1	18,8	1,3980
Bromwasserstoff	HBr	2	75,240	29,390	37,8	10,1	1,3647
Kohlensäure	CO_2	3	75,890	27,820	33,7	9,4	1,2653
Schweflige Säure	SO_2	3	79,814	24,614	33,7	15,5	1,2562
Schwefelwasserstoff	H_2S	3	76,740	25,900	40,0	10,2	1,2759
Schwefelkohlenstoff	CS_2	3	70,490	16,990	39,8	21,3	1,1890
Ammoniak	NH_3	4	75,647	33,320	30,1	10,7	1,2622
Methan	CH_4	5	76,629	16,391	30,0	18,5	1,3160
Methylchlorid	CH_3Cl	5	77,707	17,010	17,3	16,1	1,1991
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	5	50,820	17,400	42,0	24,2	1,1192
Chloroform	$CHCl_3$	5	20,820	8,800	38,5	22,5	1,1100
Aethylen	C_2H_4	6	77,393	14,993	29,5	15,3	1,2430
Acetaldehyd	C_2H_4O	7	57,460	17,260	22,7	22,7	1,1455
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	8	78,402	26,602	29,5	21,2	1,1257
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	8	11,500	4,720	42,3	42,1	1,0854
Methylchloroform	$C_2H_3Cl_3$	8	19,960	8,000	44,3	43,5	1,0371
Methyläther	C_2H_6O	9	75,197	21,197		5,7	1,1072
			75,985	17,955	30,3		1,1127
Methylal	$C_3H_8O_2$	13	17,750	14,630		12,7	1,0650
			27,110	15,280		22,5	1,0750
			62,440	17,410	42,1	36,8	1,0940
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	15	73,970	13,740	45,4	22,5	1,0288

Tabelle geordnet sind. Die vierte und fünfte Columne enthält die Druckhöhen, die sechste und siebente die Temperatur und die achte den gefundenen Werth von $\varkappa$.

Bei Druck und Temperatur gebe ich das Maximum und Minimum an, für welches die betreffende Zahl $\varkappa$ gilt; wo $\varkappa$ variirt, sind besondere Horizontalreihen verwendet.

Unter den Resultaten von $\varkappa$ herrscht die Gesetzmässigkeit, dass sie mit steigender Atomzahl abnehmen, Ausnahmen ergeben sich jedoch mehrere.

Die Grenzwerthe, welche Pilling[1]) für das Verhältniss $\varkappa$ in seiner Abhängigkeit von der Atomzahl berechnet, gelten nach den vorstehenden Beobachtungen nicht für alle Gase mit 2 Atomen, denn die Verbindungen des Chlor und Brom zeigen zu kleine Angaben, was von Strecker[2]) ebenfalls für Chlor, Brom, Jod selbst beobachtet ist. Dieser Einfluss des Chlors zeigt sich recht deutlich bei Methylchlorid, Metylenchlorid und Chloroform, bei welchen trotz gleicher Atomzahl der Ersatz je eines Atoms H durch Cl ein sichtbares Sinken des Werthes von $\varkappa$ bewirkt. Ebenso erfolgt bei Aethylchlorid, Aethylenchlorid und Methylchloroform, welche je 8 Atome besitzen, durch denselben Ersatz ein Fallen der Grösse $\varkappa$ von 1,1257 auf 1,0854 und 1,0370, d. h. $\varkappa$ nimmt stets um 4 Einheiten in der dritten Decimale ab.

Ob Jodverbindungen dasselbe Verhalten zeigen, konnte ich nicht untersuchen, weil Quecksilber den Jodwasserstoff zersetzt.

Eine ähnliche Wirkung wie Chlor, Brom, Jod übt auch die Ersetzung des Wasserstoffs durch Schwefel aus, da sich für Schwefelkohlenstoff kleinere als die von der Theorie geforderten Werthe ergeben haben.

Von den andern Gasen besitzen Methan und Aethylen zu grosse Werthe, also gelten für sie nicht die Annahmen von Pilling, obgleich sie zu den permanenten Gasen gehören, und es erscheint zweifelhaft, ob jene Hypothese gestattet ist.

---

[1]) Pilling: Ueber die Beziehung der Wärmecapacität. Jena 1876.
[2]) Strecker: Wied. Ann. XIII. 20.

Für alle Dämpfe liegt $\varkappa$ unterhalb jener Grenzwerthe und zeigt meistens eine Aenderung mit Druck und Temperatur und zwar ein Wachsen.

Mit zunehmender Temperatur geschieht dieses z. B. bei Methylal und Methyläther, mit abnehmendem Druck bei Chloroform und Aldehyd. Dieses mag vielleicht darin begründet sein, dass ein Sinken des Drucks und ein Steigen der Temperatur eine Dissociation der Molekeln bewirken und dadurch die Dämpfe dem idealen Gaszustande näher führen. Nun will ich noch die Werthe für die verschiedenen Arten der Energie berechnen, die sich in Gasen und Dämpfen zeigen.

Im Anschluss an die von O. E. Meyer gewählten Bezeichnungen sind folgende Gleichungen zu verwenden.

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\varkappa - 1)$$

$$\frac{\mathfrak{E}}{E} = \frac{H}{K} - 1$$

$$\frac{e}{E} = \frac{1}{n}\frac{\mathfrak{E}}{E}$$

wo K die kinetische Energie der Molekeln in der Volumeneinheit, H die gesammte kalorische Energie, E die Energie der Schwerpunktsbewegung einer Molekel, $\mathfrak{E}$ die mittlere Energie aller n-Atome einer Molekel und e der Mittelwerth der Energie eines einzigen Atoms bedeuten.

Die folgende Tabelle enthält ausser diesen drei Verhältnissen, welche nach den von mir gefundenen Werthen von $\varkappa$ berechnet sind, noch die Angaben von $\frac{e}{E}$, welche O. E. Meyer[1]) aus Beobachtungen von Regnault theoretisch bestimmt hat, und in der letzten Columne die Differerenz dieser beiden Verhältnisse.

[1]) O. E. Meyer: Theorie der Gase. pag. 94.

Tabelle XXIII.

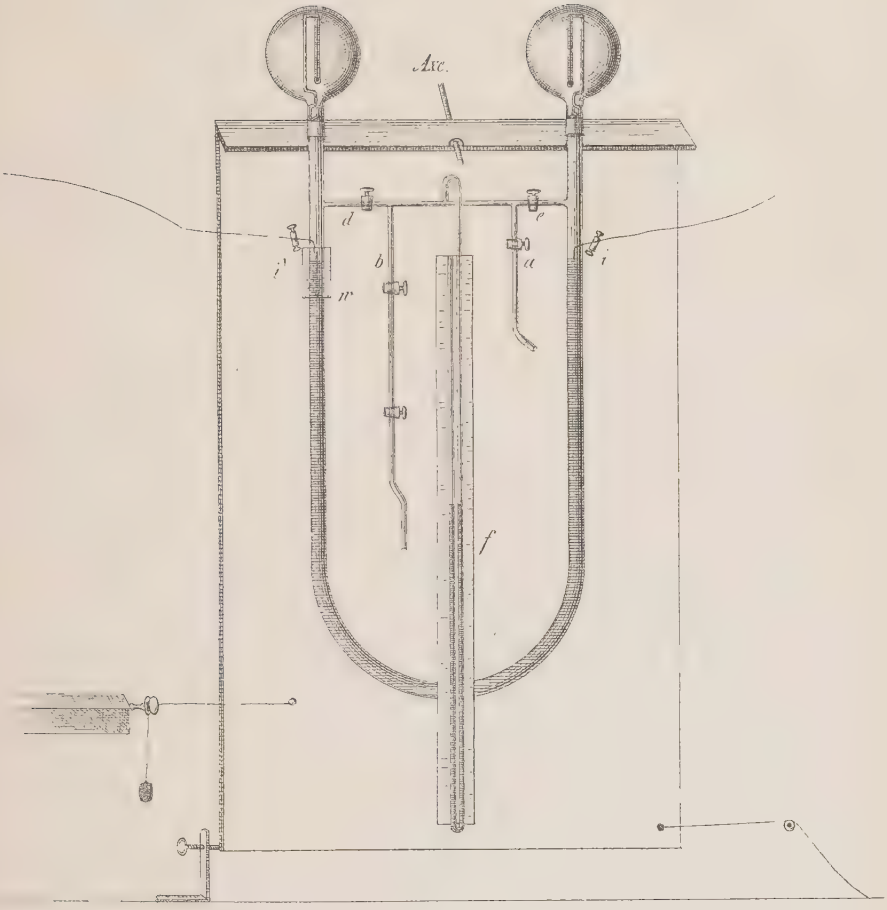
Name	chemische Zeichen	Atom-zahl	z	$\frac{K}{H}$	$\frac{\mathfrak{C}}{E}$	beob. $\frac{c}{E}$	berechn.	Differenz
Luft			1,4062	0,6093	0,641			
Sauerstoff	O_2	2	1,4025	0,6037	0,656	0,328	0,33	— 0,002
Chlorwasserstoff ...	HCl	2	1,3980	0,5970	0,675	0,337	0,29	+ 0,047
Bromwasserstoff ...	HBr.	2	1,3647	0,5470	0,828	0,414		
Kohlensäure	CO_2	3	1,2653	0,3979	1,513	0,504	0,51	— 0,006
Schweflige Säure...	SO_2	3	1,2563	0,3844	1,601	0,534	0,54	— 0,006
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	3	1,1890	0,2835	2,527	0,842	0,77	+ 0,072
Schwefelwasserstoff .	H_2S	3	1,2759	0,4138	1,416	0,472	0,37	+ 0,102
Ammoniak.....	NH_3	4	1,2622	0,3933	1,542	0,385	0,31	+ 0,075
Methan	CH_4	5	1,3160	0,4740	1,110	0,222	0,30	— 0,078
Methylchlorid	CH_3Cl	5	1,1991	0,2986	2,348	0,469		
Methylenchlorid ...	CH_2Cl_2	5	1,1192	0,1788	4,593	0,919		
Chloroform	CH_1Cl_3	5	1,1100	0,1650	5,060	1,012	0,92	+ 0,092
Aethylen	C_2H_4	6	1,2430	0,3645	1,744	0,291	0,39	— 0,099
Aldehyd	C_2H_4O	7	1,1455	0,2182	3,582	0,512		
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	8	1,1257	0,1886	4,304	0,538	0,53	— 0,008
Aethylenchlorid....	$C_2H_4Cl_2$	8	1,0854	0,1281	6,808	0,851	0,74	+ 0,111
Methylchloroform ..	$C_2H_3Cl_3$	8	1,0371	0,0557	16,953	2,119		
Methyläther	C_2H_6O	9	1,1072	0,1608	5,219	0,579		
		9	1,1127	0,1690	4,915	0,546		
Methylal	$C_3H_8O_2$	13	1,0650	0,0975	9,257	0,712		
		13	1,0750	0,1125	7,889	0,607		
		13	1,0940	0,1410	6,092	0,469		
Aethyläther.....	$C_4H_{10}O$	15	1,0287	0,0431	22,202	1,480	0,68	+ 0,800

Die Werthe von $\frac{e}{E}$ sind fast alle kleiner als 1, wie es die Theorie verlangt, nur Chloroform, Methylchloroform und Aethyläther weichen ab. Hiervon mag wohl theils das Chlor die Ursache sein, welches sich auch sonst schon abweichend gezeigt hat, theils der Umstand, dass diese 3 Stoffe nicht Gase, sondern Dämpfe sind und also für dieselben die Voraussetzungen der Theorie nicht mehr gelten. Dieselben 2 Gründe dürften auch wohl für die Stoffe anzunehmen sein, welche wie Schwefelkohlenstoff, Methylenchlorid und Aethylenchlorid einen Werth nahe an 1 zeigen, zumal beim Aethyläther ein Wachsen von $\varkappa$ mit abnehmendem Druck auftritt. Es nähert sich also dieser Dampf dem Gaszustande, was auch aus dem Werthe $\varkappa = 1{,}040$ und $\frac{e}{E} = 1{,}111$ hervorgeht, welcher dem von der Theorie geforderten und also nur für den Gaszustand giltigen $\frac{e}{E} = 0{,}68$ nahe kommt.

Die Beobachtungen bestätigen also das von O. E. Meyer nach der Theorie aufgestellte Gesetz:

In Gasen mit mehratomigen Molekeln ist die mittlere Energie eines Atoms immer kleiner als die Energie des Schwerpunktes der Molekel.

Zum Schluss muss ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor O. E. Meyer meinen grössten Dank für die gütige Unterstützung und freundliche Förderung meiner Arbeit sowie meiner Studien aussprechen, und auch Herrn Dr. O. Schumann fühle ich mich für seine Hilfe und Rathschläge zu grossem Dank verpflichtet.


Axe.
d
e
i'
b
a
i
m
f

Vita.

Ich, Paul Alfred Müller, bin geboren den 27. Juli 1856 in Danzig als Sohn des Stadt- und Kreis-Gerichts-Secretairs Carl Müller, und besuchte das städtische Gymnasium meiner Vaterstadt, welches ich Ostern 1878 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Während der folgenden neun Semester hörte ich auf der Universität Breslau die Vorlesungen der Herren Professoren: Auerbach, Cohn, Dilthey, Dorn, Galle, Grube, Krause, v. Lasaulx, O. E. Meyer, Oginski, Partsch, Roemer, Rosanes, Schottky, Schroeter, Weber, nahm an den mathematisch-physikalischen Seminars der Herren O. E. Meyer, Rosanes, Schroeter theil und arbeitete vier Semester im physikalischen Institut.

Allen diesen Herren sage ich hiermit meinen wärmsten Dank für die Förderung meiner Studien und insbesondere Herrn Professor O. E. Meyer für die gütige Unterstützung, welche er meinen Arbeiten im physikalischen Institut zu Theil werden liess.

Thesen.

1. Zwischen den Atomzahlen und dem Verhältniss der specifischen Wärmen bei Gasen besteht keine einfache Beziehung.
2. Die absolute Leere ist ein guter Leiter für die Electricität.
3. Es ist wünschenswerth, das Studium der Physik mit demjenigen der Chemie zu verbinden.